

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-266156

(43)Date of publication of application : 24.10.1989

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08F297/04
C09J 3/14

(21)Application number : 63-095837

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1988

(72)Inventor : KAWABUCHI ICHIRO
ISHII ITSURO
TAKAHASHI HIROYUKI

(54) BLOCK COPOLYMER COMPOSITION FOR SELF-ADHESIVE AND SELF-ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer composition excellent in initial adhesive power, holding power, flexibility, workability, and heat stability, by mixing a specified block copolymer having three branched chains with a specified linear diblock copolymer.

CONSTITUTION: The title block copolymer composition is prepared by mixing 50-95wt.% block copolymer having three branched chains, represented by the formula (A-B)3X (wherein A is a polymer block of an aromatic vinyl monomer; B is a polymer block of a conjugated diene monomer; X is a trifunctional or tetrafunctional silane coupling agent residue), in a weight ratio of the polymer block A to the polymer block B of 10:90-30:70, with 50-5wt.% linear diblock copolymer represented by the formula C-I (wherein C is a polymer block of an aromatic vinyl monomer; I is an isoprene polymer block), in a weight ratio of the polymer block C to the polymer block I of 5:95-30:70. This copolymer composition has excellent initial adhesive power, holding power, flexibility, workability, and heat stability; by combining it with a tackifier resin, an excellent self-adhesive composition can be obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-266156

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 L 53/02
C 08 F 297/04
C 09 J 3/14

識別記号

LLY
MRE
JDJ

庁内整理番号

7731-4J
7731-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 粘着剤用ブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物

⑯ 特 願 昭63-95837

⑰ 出 願 昭63(1988)4月19日

⑱ 発 明 者 川 渕 一 朗 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
⑲ 発 明 者 石 井 逸 郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
⑳ 発 明 者 高 橋 博 之 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
㉑ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

粘着剤用ブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I) $(A-B)_x X$ (式中、Aは芳香族ビニル単体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単体の重合体ブロックを、Xはシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックAと重合体ブロックBの重量比が10/90～30/70である、3分岐状ブロック共重合体50～95重量%と、一般式(II) $C-I$ (式中、Cは芳香族ビニル単体の重合体ブロックを、Iはイソブレン重合体ブロックを表わす)で表わされ、重合体ブロックCと重合体ブロックIの重量比が5/95～30/70である、線状ジブロック共重合体50～55重量%とからなることを特徴とする粘着剤用ブロック共重合体組成物。

2. 請求項1の粘着剤用ブロック共重合体組成

物100重量部及び粘着付与樹脂10～150重量部を含有して成る粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、粘着剤用途に適したブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物に関し、さらに詳しくは、初期接着力、保持力、柔軟性、加工性及び熱安定性に優れた、特定組成の3分岐状のブロック共重合体と線状ジブロック共重合体とよりなるブロック共重合体組成物及びこれを用いて得られる粘着剤組成物に関する。

(従来の技術)

従来から粘着剤組成物のベースポリマーとしてポリスチレン/ポリイソブレンブロック共重合体をはじめとする各種のブロック共重合体を用いられているが、線状のブロック共重合体単独では初期接着力に優れたものの保持力に劣り、放射状のブロック共重合体単独では保持力に優れたものの初期接着力が不十分であるため、放射状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体が組み合わせられ

て用いられることが多い(例えば、特開昭51-26938、特開昭61-26647)。しかしながら、粘着剤に要求される初期接着力、保持力以外の特性、すなわち柔軟性、加工性、熱安定性等の種々の特性に対する要求をも同時に満足させるものは、未だ得られていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記諸特性のバランスに優れた粘着剤及びこれを得るためのブロック共重合体組成物を得ることにある。本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、特定の組成を有するブロック共重合体組成物を用いれば初期接着力、保持力、柔軟性、加工性及び熱安定性をバランスよく飛躍的に改良できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かくして本発明によれば、一般式(1)

(A-B)_nX (式中、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはシラン系の3官能性又は4

ク共重合体である。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体に用いられる芳香族ビニル単量体は、特に限定されるものではなく、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビルナフタレンなどが挙げられるが、中でもスチレンが好ましい。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体に用いられる共役ジエン系単量体も特に限定されるものではなく、その具体例として、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビベリレン、2,4-ヘキサジエン等を挙げることができるが、中でも1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体における、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAの割合は、10~30重量%、好ましくは12~22重量%である。この割合が10重量%未満では得られるブロック共重合体の保持力が低下し、また、この割合が30重量%を超えると

官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックAと重合体ブロックBの重量比が10/90~30/70である。3分岐状ブロック共重合体50~95重量%と、一般式(1)C-I(式中、Cは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Iはイソプレン重合体ブロックを表わす)で表わされ、重合体ブロックCと重合体ブロックIの重量比が5/95~30/70である。線状ブロック共重合体50~5重量%とからなることを特徴とする粘着剤用ブロック共重合体組成物ならびにこの粘着剤用ブロック共重合体組成物100重量部及び粘着付与樹脂10~150重量部を含有して成る粘着剤組成物が提供される。

本発明のブロック共重合体組成物の第一成分である3分岐状ブロック共重合体は、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAと、重合活性末端を有する共役ジエン系単量体の重合体ブロックBとより成るA-Bブロック共重合体を、シラン系の3官能性又は4官能性のカップリング剤により、カップリングさせた構造を有する3分岐状のプロッ

得られるブロック共重合体の初期接着力と柔軟性とが低下する。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、125,000~400,000である。該分子量が前記下限以下では得られるブロック共重合体の保持力が不十分となり、また、前記上限以上では得られるブロック共重合体の加工性が不満足なものとなる。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体に使用されるカップリング剤は、シラン系の3官能性又は4官能性のカップリング剤である。これ以外のカップリング剤を用いても、初期接着力、保持力、柔軟性、加工性及び熱安定性のバランスに優れた粘着剤組成物を得るという本発明の目的を達成することができない。

シラン系の3官能性カップリング剤の具体例としては、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ターシトリブチルトリクロロシラン、メチルトリブ

モシラン等を、また、シラン系の4官能性カップリング剤の具体例としては、四塩化シリコン、四氯化シリコン、テトラメトキシシラン等を例示することができるが、シリコン原子を有する3官能性または4官能性のカップリング剤であれば、これらに限定されない。

次に、本発明のブロック共重合体組成物の第二成分である、一般式(II) C-Iで表わされる線状ジブロック共重合体は、芳香族ビニル単体とイソプレンとをブロック共重合することによって得られる。

本発明においては、線状ジブロック共重合体の合成にイソプレンを用いることが重要であって、これ以外の1,3-ブタジエン、ビバレンなどの1,3-共役ジエン系単体を用いても本発明の効果を得ることはできない。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体の合成に用いられる芳香族ビニル単体は、特に限定されるものではなく、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルト

エン、ビニルナフタレンなどが挙げられるが、中でもスチレンが好ましい。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体における芳香族ビニル単体の重合体ブロックCの割合は、5~30重量%、好ましくは10~25重量%である。この割合が5重量%未満では得られる線状ジブロック共重合体の保持力が低下し、また、この割合が30重量%を超えると得られる線状ジブロック共重合体の初期接着力が低下する。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、50,000~150,000である。分子量が前記下限以下では得られるブロック共重合体の保持力が不十分となり、また、前記上限以上では得られるブロック共重合体の加工性が不満足なものとなる。

本発明のブロック共重合体組成物において、第一成分(3分岐状ブロック共重合体)と第二成分(線状ジブロック共重合体)の重量比率は、50

~95/50~5、好ましくは50~90/50~10である。この範囲を外れると得られるブロック共重合体組成物の保持力が低下し、3分岐状ブロック共重合体の割合が95重量%超の場合には加工性も不満足なものとなる。なお、本発明の効果を描かない範囲においてブロック共重合体組成物の5重量%以下を3分岐状ブロック共重合体及び線状ジブロック共重合体以外のブロック共重合体に置き換えることができる。

本発明のブロック共重合体組成物は、前記3分岐状ブロック共重合体と線状ジブロック共重合体とを、それぞれ別個に合成した後、これらを任意の方法により上記重量比率で混合することによって得ることができる。また、後述することく、重合活性末端を有する共役ジエン系単体の重合体ブロックBが芳香族ビニル単体の重合体ブロックAに直接結合したA-Bブロック共重合体カップリングさせて3分岐状ブロック共重合体を得るときに、カップリング剤の量を制御することによって、上記重量比率の、3分岐状ブロック共重

合体と線状ジブロック共重合体とよりなるブロック共重合体組成物を一時に得ることができる。

本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体の合成方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、以下のプロセス(I)~(II)に従って作ることができる。すなわち、

(I) まず、極性化合物を添加した溶媒中で芳香族ビニル単体をモノリチウム開始剤により重合させる。

モノリチウム開始剤としては、芳香族ビニル単体及び共役ジエン系単体の重合を開始し得る公知のものが使用でき、メチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムなどがその代表例として示されるが、特に好ましいのは*n*-ブチルリチウムである。モノリチウム開始剤の使用量は、当業者に周知の方法で、所望する重合体の分子量に応じて計算により求められる。

重合溶媒は、モノリチウム開始剤に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、

間鎖炭化水素溶剤、環式炭化水素溶剤又はこれらの混合溶剤が使用される。間鎖炭化水素溶剤としてはn-ブタン、イソブタン、あるいはこれらの混合物；1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、あるいはこれらの混合物、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの混合物；n-ペンタン、イソペンタン、neo-ペンタンあるいはこれらの混合物；1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの混合物などの炭素数4～5の間鎖アルカン及びアルケンを例示することができ。また、環式炭化水素溶剤の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素を挙げることができる。重合温度の制御及び芳香族ビニル単体の重合体ブロックの分子量分布の制御の点からは、炭素数4～5の間鎖炭化水素溶剤と環式炭化水素溶剤とを重量比 5:95～50:50の範囲、好ましくは10:90～40:60の範囲の混合溶剤として用いるのが好ましい。

に、好ましい活性化合物の使用量は、モノリチウム開始剤1モル当り0.1～100モル、さらに好ましくは0.5～20モルの範囲である。

本発明においては、芳香族ビニル単体の重合方法は特に限定されず、芳香族ビニル単体の全量と開始剤の全量を一括重合系に仕込んで反応させるバッチ重合、これらを連続的に重合系に供給しつつ反応させる連続重合、単体と開始剤の一部を用いて所定の転化率まで重合を行なわせたのち残りの単体と開始剤を添加して重合を連続する方法などの、通常用いられる方法のいずれを用いてもよい。重合は、通常0℃～90℃、好ましくは20℃～70℃の範囲で実施される。反応温度の制御が困難な場合には連続型凝縮器を設置した反応容器を用い連続冷却による温度制御を行なうのが好ましい。

(ロ) 次に、重合活性末端を有する芳香族ビニル単体の重合体ブロックAが存在する重合系に共役ジエン系単体を添加して重合を行なわせる。共役ジエン系単体は反応熱を制御する上で連続

また、活性化合物を用いることは必須ではないが、これを用いることにより、重合開始速度の調整、共役ジエン系単体の重合体のビニル含量の調整、芳香族ビニル単体の重合体ブロックの分子量分布の調整などを行なうことができる。活性化合物としては、モノリチウム開始剤による共役ジエン系単体又はこれと芳香族ビニル単体との共重合において、ビニル含量調整剤ないしランダムイザマーとして用いられる公知の活性化合物のうち、比誘電率が2.5～5.0の芳香族もしくは脂肪族エーテル又は第3級アミンが使用できる。このような活性化合物の具体例としては、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モリアミン類が挙げられ、これらの1種以上が使用される。芳香族ビニル単体の重合体ブロックの分子量分布を所定のものとし、得られたブロック共重合体を含有する粘着剤の特性を悪くしないため

的に添加するのが好ましいが、これ以外の添加方法を採用してもよい。かくして、重合活性末端を有する共役ジエン系単体の重合体ブロックBが芳香族ビニル単体の重合体ブロックAに直接結合したA-Bブロック共重合体が生成する。

(ハ) 共役ジエン系単体の重合反応終了後、カップリング剤を重合系に添加することにより、前記活性末端を有するA-Bブロック共重合体を結合して、目的とする一般式(I) $(A-B)_xX$ (式中、Aは芳香族ビニル単体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単体の重合体ブロックを、Xはシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされる3分岐状ブロック共重合体が得られる。このとき、カップリング反応を促進する化合物を添加することもできる。

本発明においては、カップリング剤の使用量が重要である。本発明において用いられる3分岐状ブロック共重合体を得るためには、上記シラン系のカップリング剤の使用量は、重合に使用したモノリチウム開始剤1モルに対してシラン系カッ

リング剤1/3モルを使用するのが最速である。

カップリング剤の量を多くすると、2分岐状のブロック共重合体 $(A-B)_2X$ の構造のものをいう。ただし、A、B、Xは前記に同じ)あるいは末端にカップリング剤の残基を有するA-B-Xの構造を有する線状ブロック共重合体(ただし、A、B、Xは前記に同じ)が多量に副生してしまう。

また、3分岐状ブロック共重合体と線状ジブロック共重合体とを同時に得ることも可能であり、このためには重合に使用したモノリチウム開始剤1モルに対して1/3モルよりも少ない量の官能性のカップリング剤を用いる。この量は、目的とするブロック共重合体組成物の組成に応じて計算で求めることができるが、実際上は、モノリチウム開始剤又はカップリング剤の失活などの問題があるため、予備実験を行なうことにより最適値を求めるのがよい。

(二) カップリング反応終了後、必要に応じ水、アルコール、酸などを添加して重合活性種を失活

ゴムなどの他のポリマーで置き換えることができる。

本発明で使用する粘着付与樹脂としては、本発明に用いられるブロック共重合体と類似の従来のブロック共重合体を用いた粘着剤に使用されている、従来公知の粘着付与樹脂が使用できる。具体的には、ロジン；不飽和ロジン、二酸化ロジン等の変性ロジン類；グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとロジン又は変性ロジン類とのエステル化物；テルペン樹脂；脂肪族系、芳香族系、脂環族系もしくは脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂又はこれらの水素化物；フェノール樹脂；クマロン-インデン樹脂などが挙げられる。特に好ましい粘着付与樹脂は、本発明のブロック共重合体組成物と相溶性のよい脂肪族系または脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂である。粘着付与樹脂の使用量は、ブロック共重合体組成物100重量部当たり10～150重量部である。

本発明の粘着剤組成物には、必要に応じ軟化剤

とせ、老花防止剤を添加した後、公知の重合体分離法(例えばスチームストリッピングなど)により重合体を分離し、乾燥工程を経て目的とする3分岐状ブロック共重合体、又はこれと線状ジブロック共重合体との混合物が得られる。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体は、上記の3分岐状ブロック共重合体の合成プロセス(イ)～(ロ)と同様にして重合活性末端を有するイソプレンの重合体ブロックIが芳香族ビニル単体の重合体ブロックCに直接結合した線状C-Iブロック共重合体を得た後、上述のプロセス(二)のごとく重合活性種を失活させ、老花防止剤を添加した後、カップリング反応を行なうことなく、分離、乾燥工程を経て得ることができ、

本発明の粘着剤組成物は本発明のブロック共重合体組成物及び粘着付与樹脂から主としてなるものである。

本発明の粘着剤組成物に用いるブロック共重合体組成物は、本発明の効果を損なわない限り、その一部を天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレン

(可塑剤)、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、充填剤その他の配合剤を添加することができる。

軟化剤としては粘着剤に使用されている、従来公知の芳香族系、パラフィン系又はナフテン系の揮発油(エクステンダーオイル)；ポリブテン、ポリイソブチレンなどの液状重合体などが使用できる。軟化剤の使用量は、通常、ブロック共重合体組成物100重量部当たり100重量部以下である。

酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオプロピオネートなどのチオジカルボキレートエステル類；トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどの亜リン酸塩類などが単独であるいは混合して使用される。

本発明の粘着剤組成物は、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどに溶解して溶液型の粘着剤として、乳化剤を用いて水に分散さ

特開平1-266156(8)

せエマルジョン型の粘着剤として、あるいは無溶剤のホットメルト型粘着剤などとして使用することができる。特に適しているのはホットメルト型粘着剤である。

(発明の効果)

かくして本発明によれば、従来技術に比較して、初期接着力、保持力、柔軟性、加工性及び熱安定性のバランスに優れた粘着剤用ブロック共重合体組成物を得ることができ、これを粘着付与樹脂と組み合わせることで優れた粘着剤組成物を得ることができる。

(実施例)

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

また、本実施例において、重合体の分子量は、テトラヒドロフランをキャリアーとする高速液体クロマトグラフィーにより求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。さらに、共重合体の

組成は、高速液体クロマトグラフィーにより得られた各共重合体のピーク面積から求めた。

参考例1

50gの耐圧反応器を用い、n-ブタン/シクロヘキサン=30/70の割合の混合溶剤18.75kg、ジブチルエーテル240ミリモル、開始剤n-ブチリチウム120ミリモルを存在させ、30℃で1時間、まずスチレン1.52kgを重合し続いてイソブレン6.48kgを添加し、反応温度が50℃から60℃の間になるように連続冷却により温度制御しながら約1時間重合した。次いで、カップリング剤として四塩化シリコン38ミリモルを添加して2時間カップリング反応を行なった。このうち、反応混合物に重合停止剤としてメクノールを5.0ml、酸化防止剤として4-メチル-ジ-tert-ブチルフェノールを4.0g加えてよく混合し、得られた混合溶液を少量ずつ85〜95℃に加熱された水中に滴下して溶剤を揮発させた。得られたポリマーを粉砕し、85℃で熱風乾燥してブロック共重合体混合物(ポリマー①)を得た。

ポリマー①の分子量は29万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が95%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が5%含まれていた。

参考例2

四塩化シリコンによるカップリング反応を行なわない他は実施例1と同様にしてポリスチレン-ポリイソブレン線状ジブロック共重合体(ポリマー②)を得た。ポリマー②の分子量は10万であった。

参考例3

カップリング剤をフェニルトリクロロシラン38ミリモルとし、テトラメチルエチレンジアミン12ミリモルを併用する他は参考例1と同様にして、ブロック共重合体混合物(ポリマー③)を得た。ポリマー③の分子量は29万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が95%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が5%含まれていた。

参考例4

フェニルトリクロロシランの量を28ミリモルとする他は参考例3と同様にしてブロック共重合体混合物(ポリマー④)を得た。ポリマー④の分子量は24万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が70%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が30%含まれていた。

参考例5

カップリング剤を四塩化スズ39ミリモルとする他は参考例1と同様にしてブロック共重合体混合物(ポリマー⑤)を得た。ポリマー⑤の分子量は30万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が90%、4分岐状ブロック共重合体が5%、分子量20万の2分岐状ブロック共重合体が2%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が3%含まれていた。

参考例6

フェニルトリクロロシランの量を50ミリモルとする他は参考例3と同様にしてブロック共重合体混合物(ポリマー⑥)を得た。ポリマー⑥の分子量は22.5万であり、分子量30万の3分岐

状ブロック共重合体が37.5%、分子量20万の2分岐状ブロック共重合体が50%含まれ、残りは分子量10万の線状ジブロック共重合体とA-B-Xの構造を有する線状ブロック共重合体であった。

参考例7

フェニルトリクロロシランの量を12ミリモルとする他は参考例3と同様にしてブロック共重合体混合物(ポリマー⑨)を得た。ポリマー⑨の分子量は16万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が30%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が70%含まれていた。

参考例8

カップリング剤を二硫化エチレン50ミリモルとする他は参考例1と同様にしてブロック共重合体混合物(ポリマー⑩)を得た。ポリマー⑩の分子量は18万であり、分子量20万の2分岐状ブロック共重合体が83%、分子量10万の線状ジブロック共重合体が17%含まれていた。

参考例9

状ブロック共重合体95%と分子量10万の線状ブロック共重合体5%との混合物(ポリマー⑪)、S/I比がいずれも40/60である分子量30万の3分岐状ブロック共重合体95%と分子量10万の線状ジブロック共重合体5%との混合物(ポリマー⑫)を得た。

参考例12

スチレン、イソプレンの重合仕込量を変える他は参考例2と同様にして、S/I比がそれぞれ2/98、40/60である、いずれも分子量10万の線状ジブロック共重合体(ポリマー⑬、⑭)を得た。

参考例13

開始剤の量を変える他は参考例1と同様にして、分子量11万の3分岐状ブロック共重合体95%と分子量3.5万の線状ブロック共重合体5%との混合物(ポリマー⑯)、分子量51万の3分岐状ブロック共重合体95%と分子量17万の線状ブロック共重合体5%との混合物(ポリマー⑰)、分子量27万の3分岐状ブロック共重合体95%

開始剤n-ブチルリチウムの量を60ミリモル、スチレンの量を0.76kgとする他は実施例1と同様にして重合活性末端を有するポリスチレン-ポリイソブレンブロック共重合体を得たのち、さらにポリスチレン0.76kgを加えて60℃で2時間重合を継続したのち、実施例1と同様に重合停止以下の操作を行なって、A-1-A(ただし、A、1は前記に同じ)の構造を有する線状トリブロック共重合体(ポリマー⑱)を得た。ポリマー⑱の分子量は19万であった。

参考例10

イソブレンに代えてブタジエンを用いる他は参考例2と同様にしてポリスチレン-ポリブタジエン線状ジブロック共重合体(ポリマー⑲)を得た。ポリマー⑲の分子量は10万であった。

参考例11

スチレン、イソプレンの重合仕込量を変える他は参考例1と同様にして、ポリスチレンブロックとポリイソブレンブロックの重量比(S/I比)がいずれも5/95である分子量30万の3分岐

と分子量9万の線状ジブロック共重合体5%との混合物(ポリマー⑳)を得た。なお、これらのブロック共重合体のS/I比はいずれも19/81であった。

参考例14

開始剤の量を変える他は参考例2と同様にして、分子量がそれぞれ3.5万、20万である、いずれもS/I比が19/81の線状ジブロック共重合体(ポリマー㉑、ポリマー㉒)を得た。

実施例1

第1表に示すブロック共重合体組成物100部を攪拌翼型攪拌機に投入し、これに粘着付与樹脂(クイントン M-100、日本ゼオン製)100部、ナフテン系プロセスオイル(シェルブレックス371、シェル化学製)30部及び酸化防止剤(アンテージW-400、川口北学工業製)1部を添加して、系内を窒素ガスで置換したのち、160~180℃で攪拌して粘着剤組成物を調製した。この粘着剤組成物をホットメルトコーターでクラフト紙上に厚さ25μになるように塗布し

特開平1-266156(8)

て粘着テープを複製し、この粘着テープの初期接着力及び保持力を測定した。なお、初期接着力の測定は、JIS-Z0237に準じた。すなわち、23℃において傾斜角30度のステンレス板上の斜面に長さ10cmの粘着テープを粘着面を上にして貼りつけ、斜面の上方10cmの位置より直径3/32インチから1インチまでの30種類の大きさの鋼球を初速度0で転がし、粘着テープ上で停止する最大径の鋼球の大きさ(番号)で表示する。保持力の測定はJIS-Z0237に準じた。すなわち、上記と同様に処理したステンレス板に25mm×10mmの面積が接するように粘着テープを貼りつけ、50℃において1kgの荷重を加えて粘着テープがステンレス板より脱落するのにかかる時間で表示する。

また、第1表の各ブロック共重合体組成物からダンベル型のテストサンプル(標準間距離15mm、平行部分の幅3mm、厚さ2mm)を複製し、その引張テストをJIS-K6301に準じて行ない、破断時の伸びの値を柔軟性の指標とした。

また、加工性については、JIS-K7210の方法に準じて溶融粘度を測定してその指標とした。

さらに、熱安定性については、ブロック共重合体組成物のペレットを熱風循環式のオープン中に窒素雰囲気下、185℃で2時間放置したのちに、ブロック共重合体組成物の組成をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで調べ、3分岐状の放射状ブロック共重合体の重量割合が、加熱前のそれに対してどの程度減少しているかを測定してその指標とした。

これらの結果を第1表に示す。

第1表の結果から、本発明の3分岐状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体とよりなるブロック共重合体組成物以外のブロック共重合体組成物を用いても本発明の効果は得られないことが分かる。

第 1 表

プロ ブ ラ ク 共 重 合 体 組 成 物	番号	実 施 例			比 較 例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
	ポリマー組成 重量比	②/① 30/70	②/③ 30/70	④ —	⑥/① 30/70	②/④ 30/70	②/⑤ 30/70	③/① 30/70	②/⑤ 30/70
	共重合体組成(%)								
	・3分岐状ブロック 共重合体	66.5	66.5	70.0	66.5	0.0	0.0	66.5	53.0
	・線状ブロック共 重合体	33.5	33.5	30.0	8.6	41.9	30.0	3.5	32.1
	・その他	0.0	0.0	0.0	24.9	58.1	70.0	30.0	4.9
特 性	初期接着力(鋼球番号)	12	12	12	10	11	11	10	12
	保持力(分)	≧4000	≧4000	≧4000	600	20	20	700	≧4000
	柔軟性(%)	1300	1300	1300	1200	1300	1300	1200	1200
	溶融粘度(万cp)	35	35	35	60	30	30	60	30
	熱安定性(%)	≦2	≦2	≦2	≦2	≦2	≦2	≦2	≦50

実施例 2

第2表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。

その結果を第2表に示す。

第2表の結果から、ブロック共重合体組成物の組成が本発明の範囲を外れるときは、本発明の効果が得られないことが分かる。

第 2 表

ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物	ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物 の 組 成 比	比 較 例					
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
ポリマー組成 重量比	① —	② —	③/④ 45/55	⑤/⑥ 30/70	⑦/⑧ 10/90	⑨ —	⑩ —
共重合体の組成(%)	30.0	30.0	52.3	66.5	85.5	95.0	37.5
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	70.0	70.0	47.8	33.5	14.5	5.0	50.0
・その他のブロック 共重合体	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.5
初期粘度(ポアール値)	12	12	12	12	11	10	20
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	0	0	≥4000	≥4000	≥4000	2000	100
・その他のブロック 共重合体	≥1300	≥1300	1300	1300	1200	1200	1200
初期粘度(ポアール値)	10	22	35	35	45	38	20
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・その他のブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—

実施例 3

第3表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。

その結果を第3表に示す。

第3表の結果から、ポリスチレンブロックとポリイソブレンブロックとの重量比が、本発明の条件から外れるときは、本発明の効果が得られないことが分かる。

第 3 表

ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物	ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物 の 組 成 比	比 較 例					
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
ポリマー組成 重量比	①/② 30/70	③/④ 30/70	⑤/⑥ 30/70	⑦/⑧ 30/70	⑨/⑩ 30/70	⑪/⑫ 30/70	⑬/⑭ 30/70
共重合体の組成(%)	5/95	18/82	19/81	19/81	40/60	19/81	19/81
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・その他のブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
初期粘度(ポアール値)	11	11	12	12	9	7	9
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	20	20	20	20	2000	2000	2000
・その他のブロック 共重合体	≥1300	≥1300	1300	1000	800	100	30
初期粘度(ポアール値)	10	30	35	35	45	100	30
・3分岐状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・線状ブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—
・その他のブロック 共重合体	—	—	—	—	—	—	—

実施例 4

第4表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。

その結果を第4表に示す。

第4表の結果から、3分岐状ブロック共重合体または線状ジブロック共重合体の分子量が、本発明の条件から外れるときは、本発明の効果が得られないことが分かる。

第 4 表

ア ロ ポ マ ー 共 重 合 体 組 成 物	比 較 例	実 施 例				
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
ポリマー組成 重量比		②/③ 30/70	②/① 30/70	②/① 30/70	③/① 30/70	②/③ 30/70
共重合体の分子重(万) ・3分岐状ブロック 共重合体 ・線状ジブロック 共重合体		11	30	30	30	51
		9	4	10	19	11
初期接着力(単位番号)		10	14	12	10	10
保持力(分)		0	300	≧4000	≧4000	≧4000
柔軟性(%)		0	1500	1300	1100	100
耐熱性(℃)		≦10	30	35	60	100
耐老化性(%)		≦2	≦2	≦2	≦2	≦2

特許出願人 日本ゼオン株式会社